

⑫ 特 許 公 報 (B 2) 昭59-18877

⑤ Int.Cl.³

H 01 L 33/00
21/208
31/04

識別記号

庁内整理番号

6666-5F
7739-5F
7021-5F

⑭ 公告 昭和59年(1984)5月1日

発明の数 1

(全3頁)

1

2

⑭ 光半導体素子

⑯ 特 願 昭51-63044

⑰ 出 願 昭51(1976)5月31日

⑱ 公 開 昭52-146585

⑲ 昭52(1977)12月6日

⑳ 発 明 者 柁元 宏
横浜市緑区美しが丘2の29

㉑ 発 明 者 笠見 昭信
川崎市幸区小向東芝町1番地 東
京芝浦電気株式会社総合研究所内

㉒ 発 明 者 別府 達郎
川崎市幸区小向東芝町1番地 東
京芝浦電気株式会社総合研究所内

㉓ 発 明 者 飯田 誠之
川崎市幸区小向東芝町1番地 東
京芝浦電気株式会社総合研究所内

㉔ 出 願 人 柁元 宏
横浜市緑区美しが丘2の29

㉕ 出 願 人 東京芝浦電気株式会社
川崎市幸区堀川町72番地

㉖ 代 理 人 弁理士 鈴江 武彦 外2名

㉗ 特許請求の範囲

1 $\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x$ と $\text{Cu}_{1-y}\text{Ag}_y\text{Ga}_{1-z}\text{Al}_z\text{S}_2$ 25
とのヘテロ接合を備え、混晶比 x , y がそれぞれ
 $0 \leq x \leq 1$ および $0.65x + 0.1 \leq y \leq 0.65x$
 $+ 0.2$ を満たし、かつ混晶比 z の値により前記
 $\text{Cu}_{1-y}\text{Ag}_y\text{Ga}_{1-z}\text{Al}_z\text{S}_2$ 層のバンドギャップ
を規定したことを特徴とする半導体素子。

発明の詳細な説明

この発明は化合物半導体のヘテロ接合を用いた
光半導体素子に関する。

緑色発光素子として現在市販されているのは、
Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体である GaP を用いたもの 35
が一般的である。しかし、 GaP 緑色発光素子は
発光色が純粋な緑色でなく黄緑色(波長560～

570nm)であること、および明るさが赤色発
光素子に比べて約1/3と低いことがその市場拡
大を阻む大きな原因となつている。

一方、 GaN や Ⅱ-Ⅵ族化合物半導体である

5 ZnS , ZnSe , CdS 等の広禁制帯幅を持つ半導
体による緑色ないし青色発光素子の開発も精力的
に進められているが、これらの材料は n 型伝導し
か示さず良好な pn 接合ができないため、 MIS
(金属-絶縁体-半導体)構造の素子が試作され
ているのみで、その発光効率は低く、未だ実用化
のめどは立っていない。

この発明は、Ⅱ-Ⅵ族化合物半導体である

15 $\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x$ とカルコバイライト型化合物半導
体 $\text{Cu}_{1-y}\text{Ag}_y\text{Ga}_{1-z}\text{Al}_z\text{S}_2$ との組合せにより
良質な pn 接合を形成することで、緑色ないし紫
色の領域で高効率の発光ないし受光特性を示す光
半導体素子を提供するものである。

即ち、この発明に係る光半導体素子は $\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x$
と $\text{Cu}_{1-y}\text{Ag}_y\text{Ga}_{1-z}\text{Al}_z\text{S}_2$ とのヘテロ
20 接合を備え、混晶比 x , y がそれぞれ $0 \leq x \leq 1$
および $0.65x + 0.1 \leq y \leq 0.65x + 0.2$ を満
たし、かつ混晶比 z の値により
 $\text{Cu}_{1-y}\text{Ag}_y\text{Ga}_{1-z}\text{Al}_z\text{S}_2$ 層のバンドギャップ
を規定したことを特徴とする。

カルコバイライト型 Ⅱ-Ⅲ-Ⅵ族化合物半導体
はⅡ-Ⅵ族化合物半導体と格子定数やバンド構造
が類似しており、しかも p 型になるので、これら
の間のヘテロ接合により良質な pn 接合が得られ
るであろうことは十分期待された。また、これら
30 の材料は禁制帯幅が広くかつ直接遷移型のバンド
構造をもつため、緑色ないし紫色発光素子材料と
しても有望視された。しかし、良質なヘテロ接合
を形成するには両者の格子定数をできるだけ合わ
せることが極めて重要である。そこで、実験を重
ねた結果、 $\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x$ と $\text{Cu}_{1-y}\text{Ag}_y\text{Ga}_{1-z}\text{Al}_z\text{S}_2$
とのヘテロ接合において、混晶比 x と y
を前述した範囲に選ぶことにより良質な pn 接合

を得ることができ、しかも混晶比 z を変えること
によつて発光のピーク波長を任意に変え、緑から
紫色までの発光を得ることに成功したものである。
更に、混晶比 z の異なる $\text{Cu}_{1-y}\text{Ag}_y\text{Ga}_{1-z}\text{Al}_z$
 S_2 層を多層積ねることにより、キャリアの閉じ
込め効果による高効率発光が認められた。

以下、実施例に基づいてこの発明の効果、混晶
比の限定理由等を明らかにする。

実施例-1

第1図に示すように、高圧熔融法による n 型
 ZnS 単結晶から (100) 主面をもつウェハ1を
切り出し、この (100) 主面上に p 型の
 $\text{Cu}_{1-y}\text{Ag}_y\text{Ga}_{1-z}\text{Al}_z\text{S}_2$ ($y=0.15$, $z=$
 0.2) 層2を Ga 融液中より液相エピタキシャル
成長させ、その界面に pn 接合3を形成した。液
相成長はスライドボート方式によつて行い、
 CuGaS_2 多結晶、 Ag および Al を添加した厚さ
3mmの Ga 融液とウェハを 1000°C で接触させ、
ウェハに対して垂直方向に $10^\circ\text{C}/\text{cm}$ の温度勾配
をつけた状態でエピタキシャル成長を行つた。混
晶比 y と z は Ga 融液に添加する Ag と Al の量
により制御するが、 $y=0.15$ とするには Ag の
添加量は $1.5 \text{ mol}\%$ 、 $z=0.2$ とするには Al の
添加量は $0.5 \text{ mol}\%$ であつた。

得られた p 型 $\text{Cu}_{1-y}\text{Ag}_y\text{Ga}_{1-z}\text{Al}_z\text{S}_2$ 層2
の厚さは $30 \mu\text{m}$ であり、成長方向について y お
よび x はほぼ一定であり、 pn 接合面3も平坦で
あつた。

このようにしてつくられたエピタキシャル・ウ
ェハから 0.5 mm 角のチップを切り出し、第2図に
示すように n 側および p 側に In を主成分とする
オーミック電極4、5を形成して TO-18 ヘッ
ダ6にマウントし、電極5と正側リード端子7の
間をボンディング接続した後エポキシ樹脂8でモ
ールドして発光ダイオードとした。9は負側リード
端子である。

リード端子7、9間にダイオード順方向電流
 20 mA を流したところ、非常に明るい緑色発光
を示した。発光のピーク波長は約 500 nm であ
り、この時の発光効率は 0.3% であつた。従来の
 GaP 緑色発光ダイオードと比較すると、発光色
が純緑色であることおよび発光効率が5倍程度高
いことからその実用的価値は大きい。

実施例-2

Ag の添加量を一定 ($y=0.15$) とし、 Al
の添加量を変えて成長層の混晶比 z を変える以外
は実施例-1と同様のプロセスで発光ダイオード
を作り、混晶比 z と発光波長の関係を調べた。そ
の結果を実施例-1の結果と併せて第3図に示す。

第3図から明らかなように、混晶比 z を変える
ことで成長層のバンドギャップが変り、緑色～紫
色の範囲で高効率の発光を示した。発光効率は z
の増加に従つて少しずつ減少し、 $z=0.70$ で
 0.1% であつたが、その発光効率の変化の割合は
ゆるやかであつた。

なお、 $\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x$ ($0 < x \leq 1$) の基板につ
いても同様な実験を行つたが、 $x=0$ の場合も含
め、良質なヘテロ接合が得られるのは混合比 y の
値を $0.65x + 0.1 \leq y \leq 0.65x + 0.2$ の範囲
に選んだ場合であつた。

実施例-3

実施例-1と同様の方法で、第4図示のように
 n 型 ZnS ウェハ1上に3層の
 $\text{Cu}_{1-y}\text{Ag}_y\text{Ga}_{1-z}\text{Al}_z\text{S}_2$ 層12、13、14
を液相成長させた。第1層12は $y=0.15$, z
 $=0.3$ の n 型層で厚さ $10 \mu\text{m}$ 、第2層13は y
 $=0.15$, $z=0.1$ の p 型層で厚さ $1 \mu\text{m}$ 、第3
層14は $y=0.15$, $z=0.3$ の p 型層で厚さ
 $10 \mu\text{m}$ である。なお、第1層12を n 型にする
には Zn , Cd あるいはハロゲン物質の添加が必要
であつた。

このようにして得られたエピタキシャル・ウ
ェハから第2図と同様のダイオードを作つたところ、
発光波長 510 nm で発光効率 0.4% と非常に高
効率の青色発光が認められた。これだけの高効率
が得られたのは、活性層としての第2層13が格
子定数のほぼ等しい第1層12と第3層14に挟
まれているため格子不整合がきわめて小さく、第
1層12との間に良質の pn 接合を形成し、かつ
キャリアの閉じ込め効果が有効に働いているため
と考えられる。

なお、以上においては専ら発光素子について説
明したが、この発明に係るヘテロ接合素子は緑色
ないし紫色領域の光を選択的に受光する受光素子
としても有用である。

図面の簡単な説明

第1図はこの発明の一実施例におけるエピタキ
シャル・ウェハの断面構造を示す図、第2図はそ

5

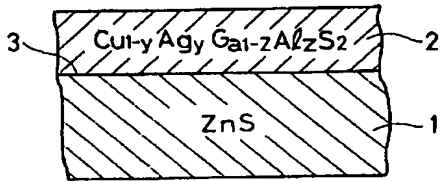
6

のウェハからチップを切り出して作った発光ダイオードの断面構造を示す図。第3図は成長層である $\text{Cu}_{1-y}\text{Ag}_y\text{Ga}_{1-z}\text{Al}_z\text{S}_2$ 層の混晶比 z を変えた場合の発光波長の変化を測定したデータを示す図。第4図は成長層内に $p-n$ 接合を作るようにした他の実施例におけるエピタキシャル・ウェハの断面構造を示す図である。

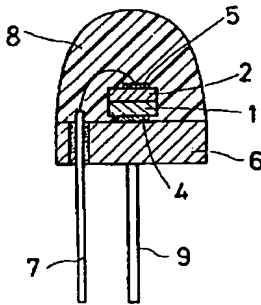
1…… n 型 ZnS ウェハ、2…… P 型 Cu_{1-y}

$\text{Ag}_y\text{Ga}_{1-z}\text{Al}_z\text{S}_2$ 層、3…… $p-n$ 接合、4、5……オーミック電極、6…… TO-18 ヘッダ、7、9……リード端子、8……エポキシ樹脂、11…… n 型 ZnS ウェハ、12…… n 型 $\text{Cu}_{1-y}\text{Ag}_y\text{Ga}_{1-z}\text{Al}_z\text{S}_2$ 層 ($y=0.15, z=0.3$)、13…… p 型 $\text{Cu}_{1-y}\text{Ag}_y\text{Ga}_{1-z}\text{Al}_z\text{S}_2$ 層 ($y=0.15, z=0.1$)、14…… p 型 $\text{Cu}_{1-y}\text{Ag}_y\text{Ga}_{1-z}\text{Al}_z\text{S}_2$ 層 ($y=0.15, z=0.3$)。

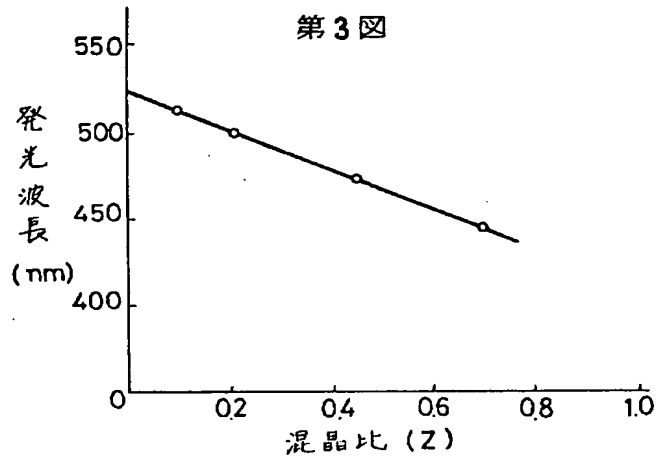
第1図



第2図



第3図



第4図

